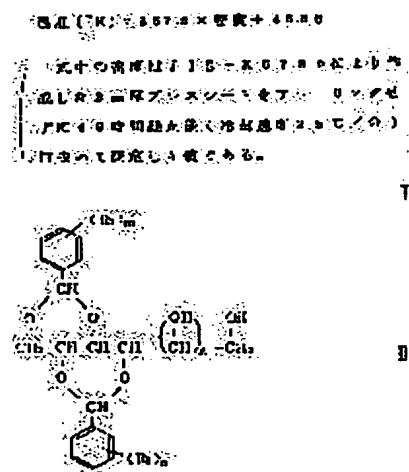


(11)Publication number : 60-147455
(43)Date of publication of application : 03.08.1985

(21)Application number : **59-003134** (71)Applicant : **mitsubishi petrochem co ltd**
(22)Date of filing : **11.01.1984** (72)Inventor : **nishida koji**
tate kazuhisa
kitani ryoichi

(57)Abstract:

CONSTITUTION: The objective composition can be obtained by incorporating (A) 100pts.wt. of a blend made up of A1: 5W95pts.wt. of a linear low-density polyethylene with an MFR 0.01W5g/10min, density 0.905W0.940g/cm3, flow ratio (a ratio of MFR at a load of 10kg to that at a load of 2.16kg) 10W30 and the timer for reaching a half of the whole heat quantity generated through its isothermal crystallization at a temperature expressed by the equation $I \leq 60 \text{sec}$ and A2: 95W 5pts.wt. of a high-pressure low-density polyethylene with an MFR 4W500g/10min and density 0.900W0.935g/cm3 with (B) 0.01W0.2(pref. 0.05W0.15) pt.wt. of a compound of formula II (R1 and R2 are each alkyl, alkoxy, etc., I is 0 or 1, m and n are each 0W5), pref. dibenzylidene sorbitol and (C) 0.05W1.5(pref. 0.1W1.0)pt.wt. of a metal carboxylate (pref. 12-hydroxystearic acid metallic soap).



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-147455

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)8月3日

C 08 L 23/04
C 08 K 5/00
//C 08 K 5/00
5:15
5:09

6609-4J

6681-4J

6681-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 ポリエチレン組成物

⑯ 特 願 昭59-3134

⑰ 出 願 昭59(1984)1月11日

⑱ 発 明 者 西 田 耕 治 四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社樹脂研究所内
⑲ 発 明 者 館 和 久 四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社樹脂研究所内
⑲ 発 明 者 木 谷 良 一 四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社樹脂研究所内
⑳ 出 願 人 三菱油化株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
㉑ 代 理 人 弁理士 古川 秀利

明 細 書

1 発明の名称

ポリエチレン組成物

2 特許請求の範囲

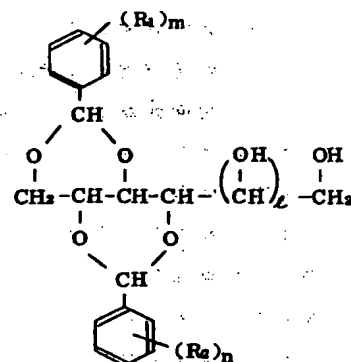
メルトフローレート0.01~5g/10分、密度0.905~0.940g/cm³、フローレシオ(10kg荷重メルトフローレートと2.16kg荷重メルトフローレートの比)10~30で且つ下式1

$$\text{温度(°K)} = 367.5 \times \text{密度} + 45.88 \quad (\text{式1})$$

式中の密度はJIS-K6760により作成した2mm厚プレスシートをアニーリングせずに48時間経た後(冷却速度25℃/分)打抜いて測定した値である。

で表される温度での等温結晶化で発生する総熱量の1/2熱量到達時間が60秒以下である線状低密度ポリエチレン5~95重量部およびメルトフローレート4~500g/10分、密度0.900~0.935g/cm³の高圧法低密度ポリエチレン95~5重量部とからなるポリエチレン100重量部に

一般式



式中、R₁およびR₂は低級アルキル基、低級アルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基より選ばれた基、 ℓ は0又は1、mおよびnは0~5の整数である。

で表される化合物0.01~0.2重量部およびカルボン酸金属塩0.05~1.5重量部を配合したことを特徴とするポリエチレン組成物。

3 発明の詳細な説明

本発明は、透明性及び成形性の改良されたポリエチレン組成物に関する。

線状低密度ポリエチレンは、高圧法低密度ポリエチレンに比し耐環境応力亀裂 (ESCR)、耐熱性、耐寒性、寸法精度、光沢が優れているので工業部品、容器、キャップ等多くの用途への展開が期待される。

しかしながら、透明性が大きく劣る欠点があり、他の優れた品質を低下させずに透明性のみを改良することが要求されていた。

従来より、高圧法低密度ポリエチレンやポリプロピレンの透明性の改良にジベンジリデンソルビトール又はジベンジリデンキシリトールの添加が試みられている。これらの核剤は製品の機械的・化学的特性は害されないとされているが、実際にはジベンジリデンソルビトールは透明性を発現する程に添加すればブリードアウトし易く、また、成形中に昇華し易いので金型面が曇り光沢の低下を来す。一方、ジベンジリデンキシリトールはジベンジリデンソルビトールよりも透明性が良いレベルにあるが、それでも透明性を発現させるだけの添加量では臭いが強く、食品や化粧品等の用

途には適さない。従つて、臭いが気にならない低濃度で透明性が改良される手法が求められている。更に、かかる添加剤のみで改良された透明性はシート正面からみた透明性は改良されても種々のデザインを有する製品になると期待された程の透明性にはほど遠い感じとなる場合が多い。これは、製品の場合、斜めから眺める透明性が必ずしも正面から眺める透明性と同じでなく、それより劣る場合があることを示す。

線状低密度ポリエチレンの透明性をかかる核剤で改良する試みは、例えば特開昭58-21437号公報にジ-p-クロロベンジリデンソルビトールの使用、同58-17135号公報に各種置換ジベンジリデンソルビトール誘導体の使用があるが、その透明性については本発明者らの確認実験によつてもヘイズ35~67%の範囲にあり、市場が要求しているヘイズ10%前後の高透明レベルには未だ不十分である。その上臭いについても許容レベルではなかつた。さらに製品のヘイズも良くなかつた。

本発明者らはかかる問題点について鋭意検討した結果、特定の線状低密度ポリエチレンと高圧法低密度ポリエチレンの混合物に低濃度のジベンジリデンソルビトール誘導体およびカルボン酸金属塩を添加することにより、透明性ヘイズは10%前後と所望する透明性が得られ、かつ製品の透明性、臭いとも満足されるものが得られることを見出して本発明が為された。

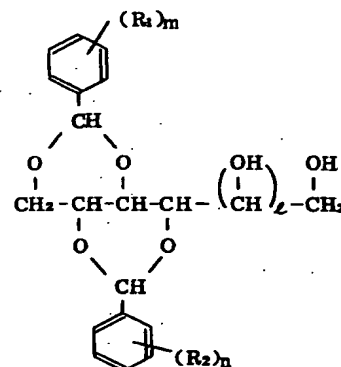
すなわち本発明は、メルトフローレート0.01~5g/10分、密度0.905~0.940g/cm³、フローレシオ(10kg荷重メルトフローレートと2.16kg荷重メルトフローレートの比)10~30で且つ下記式1

$$\text{温度} (^{\circ}\text{K}) = 367.5 \times \text{密度} + 45.88 \quad (\text{式1})$$

式中の密度はJIS-K6760により作成した20μ厚プレスシートをアニーリングせずに48時間経過後(冷却速度25℃/分)打抜いて測定した値である。

で表される温度での等温結晶化で発生する総熱量

の1/2熱量到達時間が60秒以下である線状低密度ポリエチレン5~95重量部およびメルトフローレート4~500g/10分、密度0.900~0.935g/cm³の高圧法低密度ポリエチレン95~5重量部とからなるポリエチレン100重量部に、一般式



式中、R₁ および R₂ は低級アルキル基、低級アルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基より選ばれた基、 ℓ は 0 又は 1、m および n は 0~5 の整数である。

で表される化合物 0.01 ~ 0.2 重量部およびカルボン酸金属塩 0.05 ~ 1.5 重量部を配合したことを特徴とするポリエチレン組成物である。

本発明で用いる線状低密度ポリエチレンは、MFR 0.01 ~ 5 g/10 分、密度 0.905 ~ 0.940 g/cm³、フローレシオ 10 ~ 30 で且つ前記式 1 で表される温度での等温結晶化で発生する総熱量の 1/2 熱量到達時間が 60 秒以下であるエチレン重合体であつて、一般にエチレンと炭素数 3 ~ 12、好ましくは 3 ~ 8、特に好ましくは 4 ~ 6 の α -オレフィンとをクロム系触媒を用いて気相法、液相法、スラリー法等の方法で共重合して得られるものが好適である。このものの α -オレフィン含量は、一般には炭素数 3 ~ 5 の α -オレフィンでは 2 ~ 20 重量%、炭素数 6 以上の α -オレフィンでは 1 ~ 10 重量%であり、好ましくは炭素数 3 ~ 5 の α -オレフィンで 4 ~ 15 重量%炭素数 6 以上の α -オレフィンで 2 ~ 6 重量%である。

好ましい線状低密度ポリエチレンは、MFR

0.1 ~ 3 g/10 分、フローレシオ 12 ~ 20、密度 0.910 ~ 0.935 g/cm³ で且つ上記の 1/2 熱量到達時間 40 以下のものである。

この線状低密度ポリエチレンの MFR が 0.01 g/10 分未満ではフローマークが生じ易く、5 g/10 分超過では ESCR の改良効果が小さい。フローレシオが 10 未満では流れ性および層状剝離の点で劣り、30 超過では収縮異方性が生じて好ましくない。密度が 0.905 g/cm³ 未満では腰がなく、0.940 超過では剛性が高過ぎて柔軟性要求分野には適さない。1/2 熱量到達時間が 60 秒超過では組成物の透明性がヘイズ 35% より透明にならない。

このような線状低密度ポリエチレンの製造法は、例えば、特公昭 47-21574、同 47-16647、特開昭 51-112891 各号公報に紹介されている。チーグラ触媒で得られるものでも、部分架橋等を行ない、かつ脱臭・脱色処理を施したものや、改良された触媒で重合されたものは用いることができる。

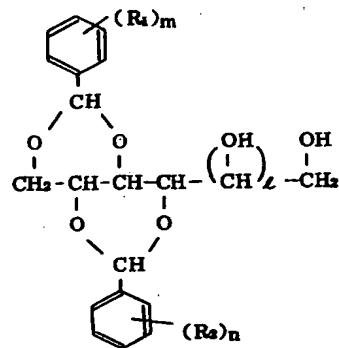
また、本発明で用いる高圧法低密度ポリエチレンは、メルトフローレート 4 ~ 500 g/10 分、好ましくは 20 ~ 300 g/10 分、密度 0.900 ~ 0.935 g/cm³、好ましくは 0.910 ~ 0.932 g/cm³ のものである。この高圧法低密度ポリエチレンの MFR が 4 g/10 分未満のものは流れ性が劣るので好ましくなく、500 g/10 分超過のものは環境応力破壊及びヒンヂ部強度が低下するので好ましくない。また、密度が 0.900 g/cm³ 未満のものは製品が粘着性を帯びるので好ましくなく、0.935 g/cm³ 超過のものは剛性があり、従来の高圧法低密度ポリエチレンを代替する場合には好ましくない。

この高圧法低密度ポリエチレンは、ラジカル重合によつて製造され、エチレンの単独重合体、エチレンと他の重合性単量体との共重合体等を挙げることができる。ここで、他の重合性単量体としては、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1 等の α -オレフィン、酢酸ビニル等のビニルエステル、アクリル酸エステル、メタク

リル酸エステル等の不飽和有機酸エステル、ステレン等のビニル芳香族等が挙げられるが、この場合、他の重合性単量体の含量は 0.5 重量%以下であることが透明性の点で好ましい。

線状低密度ポリエチレンと高圧法低密度ポリエチレンの配合割合は 95 ~ 5 重量部対 5 ~ 95 重量部、好ましくは 90 ~ 20 重量部対 10 ~ 80 重量部である。高圧法低密度ポリエチレンが 5 重量部未満では本発明の効果が現われず、95 重量部より大では ESCR が悪化する。

次に、本発明で用いる一般式



式中、 R_1 および R_2 は低級アルキル基、低級アルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基より選ばれた基、 l は 0 又は 1、 m および n は 0 ~ 5 の整数である。

で表される化合物は、式中の R_1 および R_2 が、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル等の低級アルキル基、メトキシ、エトキシ、ブトキシ等のアルコキシ基、塩素、臭素、溴素、碘素等のハロゲン原子より選ばれた基のものであり、具体例としては、例えば、ジベンジリデンソルビトール、〔ビス(o,m 又は p)ーメチルベンジリデン〕ソルビトール、〔ビス(o,m 又は p)ークロルベンジリデン〕ソルビトール、〔ビス(o,m 又は p)ーヒドロキシベンジリデン〕ソルビトール、〔ビス(o,m 又は p)ーメトキシベンジリデン〕ソルビトール、〔ビス(o,m 又は p)ーニトロベンジリデン〕ソルビトール、ビス〔(o,p ージメチル)ベンジリデン〕ソルビトール、などが挙げられ、特に好ましいのはジベンジリデンソルビトール、ビス〔(o,m 又は p)ーメチルベンジリ

デン〕ソルビトール、ビス〔(o,m)ージメチルベンジリデン〕ソルビトールである。

この化合物は 2 種以上併用でき、その配合割合は、上記 2 種のポリエチレンの混合物 100 重量部に対して 0.01 ~ 0.2 重量部、好ましくは 0.05 ~ 0.15 重量部である。0.01 未満では透明性が不十分であり、0.2 重量部超過では臭気が出て好ましくない。

また、本発明で用いるカルボン酸金属塩は、炭素数 3 ~ 40 のモノ又は多価のカルボン酸の K、Na、Li、Ca、Mg、Al、Zn 各金属塩等が好適であり、例えば、炭素数 8 ~ 22 の高級脂肪酸金属石けん、12-ヒドロキシステアリン酸金属石けん、ジヒドロキシステアリン酸金属石けん、サリチル酸の金属塩、安息香酸石けん、クエン酸やフタル酸の金属塩等がある。特に好ましいのは 12-ヒドロキシステアリン酸金属石けんである。

このものの配合割合は、上記 2 種のポリエチレンの混合物 100 重量部に対して 0.05 ~ 1.5 重量部、好ましくは 0.1 ~ 1.0 重量部である。

本発明では、必須成分の外に中和剤、分散剤、酸化防止剤、耐候改良剤、帯電防止剤、顔料、フィラー等の他の付加的成分を効果の発現を阻害しない範囲で配合することができる。

本発明組成物は、既知の混練法、例えば、ロール、ブラベンダーブラストグラフ、パンバリーミキサー、押出機等で作られる。特に上記の 2 種の化合物を上記線状低密度ポリエチレンに混ぜてマスターバッチとなし、これを 2 種のポリエチレンの混合の際若しくは成形時に添加した方が透明性が良くなる。また、両ポリエチレン混合物 100 重量部中の線状低密度ポリエチレンの配合割合が 40 ~ 60 重量部のものは、ドライブレンドして直接射出成形に供しても差し支えない。

本発明組成物は、上記の通り材料および製品の透明性の外、臭や製品の反りの点でも良好なものである。

実施例

第 1 表に示す線状低密度ポリエチレン 100 重量部にジベンジリデンソルビトール又はその誘導

体 3 重量部、カルボン酸金属塩 10 重量部および 2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール 0.1 重量部からなるマスターバッチを作つておき、これを第 1 表に示す両ポリエチレンの所定割合配合物 100 重量部に 2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール 0.05 重量部を加えてヘンシエルミキサーで混合後 40 mm 径押出機にて 230℃ で造粒したペレットと所定量混合し、東芝 90B (6.5 OZ) 射出成形機にて第 1 表に示す組成の 1 mm 厚のシートを射出成形し、透明性、臭い、外観を評価した。また、80×80×80 各 mm で肉厚 1.2 mm の箱を射出成形し、製品の透明性を評価した。結果を第 1 表に示す。

なお、評価方法は次の通り。

MFR: JIS-K7210 (2.16 Kg 荷重)

密度: JIS-K7112、ただし、試片作成は

JIS-K6760 により 2 mm 厚プレスシート

を作り、アニーリングせずに 4.8 時間経過後

(冷却速度 25℃/分) 打抜いて作成した。

フローレシオ: 1.0 Kg 荷重での MFR と 2.16 Kg

荷重でのMFRの比

前配式1で表される温度での等温結晶化で発生する総熱量の1/2熱量到達時間：パーキンエルレンマイヤーⅡ型DSCを使用し、試料20gを160℃に3分間保持して熔融後、80℃/分の冷却速度で所定の等温結晶化温度まで冷却する。結晶化につれて発熱がみられ、結晶化終了まで続く。このときの全発熱量の1/2に到達する時間を採用する。

ただし、前配式1中の密度は、JIS-K6760により作成した2mm厚プレスシートをアニーリングせずに48時間経た後（冷却速度25℃/分）打抜いて測定した値である。

ヘイズ：ASTM-D1003-52

臭い：シートをハサミで細く切断し臭いのない洗淨瓶に入れ蓋をして80℃で1時間加熱する。次いで10人の臭いパネラーが嗅覚テストをし、その程度により次の5段階に判定して、この10人の平均点で次の等級で評価した。

0級 無臭

1級 微臭

2級 感じる

3級 かなり感じる

4級 強く臭う

5級 著しく臭う

反り（波打ち）：シートの外観にて、その有無を評価した。

製品透明性：射出成形した箱を各例相互に目視にて比較して評価した。

（以下余白）

第 1 表

				実 施 例			比 較 例			
				1	2	3	1	2	3	4
組 <										